

# State Intellectual Property Office of People's Republic of China

Add: 25/F., Bldg.B, Tsinghua Tongfang Hi-Tech Plaza, No.1, Wangzhuang Rd.,  
Haidian District, Beijing, P. R. China, Postal Code:100083

Applicant	<b>NEC Corporation</b>	Issuing Date: <b>May 18, 2007</b>
Patent Agent	Jinshan CHENG	
Application No.	<b>200480015238.6</b>	
Title of Invention	<b>Fuel Cell and Method for Manufacturing Same</b>	

## FIRST OFFICE ACTION

(For PCT Application Entering the National Phase)

1.  The applicant has filed a request for substantive examination on \_\_\_\_\_ (day/month/year). The examiner has carried out substantive examination on the above mentioned patent application for invention in accordance with the provisions of Article 35(1) of the Chinese Patent Law.  
 The Patent Office has decided to carry out a substantive examination on the above mentioned patent application for invention in accordance with the provisions of Article 35(2) of the Chinese Patent Law.
2.  The applicant claimed:  
The filing date 2003.4.9 in the Japan Patent Office as the priority date,  
The filing date \_\_\_\_\_ in the \_\_\_\_\_ Patent Office as the priority date, and  
The filing date \_\_\_\_\_ in the \_\_\_\_\_ Patent Office as the priority date.
3.  The following amended document(s) submitted by the applicant is (are) unacceptable, as the document(s) is(are) not in conformity with the provisions of Article 33 of the Chinese Patent Law:  
 The Chinese translation of the annexes of the International Preliminary Examination Report,  
 The Chinese translation of the amendment submitted under Article 19 of the Patent Cooperation Treaty,  
 The Chinese translation of the amendment submitted under Article 28 or 41 of the Patent Cooperation Treaty,  
 The amendment submitted in accordance with Rule 51 of the Implementing Regulations of the Chinese Patent Law.  
The detailed reasons for the amendments being unacceptable is described in the text of this office action.
4.  The examination was carried out based on the Chinese translation of the international application as originally filed.  
 The examination was carried out on the basis of the following application documents:  
 The description  
Pages \_\_\_\_\_, the Chinese translation of the international application as originally filed;  
Pages \_\_\_\_\_, the Chinese translation of the annexes of the International Preliminary Examination Report;  
Pages \_\_\_\_\_, the Chinese translation of the amendment submitted under Article 28 or 41 of the Patent Cooperation Treaty;  
Pages \_\_\_\_\_, amendment submitted according to Rule 51 of the Implementing Regulations of the Chinese Patent Law.

The claims

Nos. \_\_\_\_\_, the Chinese translation of the international application as originally filed;

Nos. \_\_\_\_\_, the Chinese translation of the amendment submitted under Article 19 of the Patent Cooperation Treaty.

Nos. \_\_\_\_\_, the Chinese translation of the annexes of the International Preliminary Examination Report;

Nos. \_\_\_\_\_, the Chinese translation of the amendment submitted under Article 28 or 41 of the Patent Cooperation Treaty;

Nos. \_\_\_\_\_, amendment submitted according to Rule 51 of the Implementing Regulations of the Chinese Patent Law.

The drawings

Pages \_\_\_\_\_, the Chinese translation of the international application as originally filed;

Pages \_\_\_\_\_, the Chinese translation of the annexes of the International Preliminary Examination Report;

Pages \_\_\_\_\_, the Chinese translation of the amendment submitted under Article 28 or 41 of the Patent Cooperation Treaty;

Pages \_\_\_\_\_, amendment submitted according to Rule 51 of the Implementing Regulations of the Chinese Patent Law.

5.  The following reference documents have been cited in this office action(their serial numbers will be referred to in the ensuing examination procedure):

Serial No.	Reference document( Number or Title)	Publication Date (or Filing date of interference patent applications)
1	JP 特开 2002-8677A	11day 01 month 2002 year
2	CN1227674A	01day 09 month 1999 year
3	...	day month year
4		day month year

6. The result of the examination is as follows:

Description:

- The subject matter of the application falls into the scope on which no patent right shall be granted as provided by Article 5 of the Chinese Patent Law.
- The description is not in conformity with the provisions of Article 26(3) of the Chinese Patent Law.
- The description is not in conformity with the provisions of Rule 18 or 19 of the Implementing Regulations of the Chinese Patent Law.

Claims:

- Claim \_\_\_\_\_ falls into the scope within which no patent right shall be granted as provided by Article 25 of the Chinese Patent Law
- Claim \_\_\_\_\_ does not possess novelty as provided by Article 22(2) of the Chinese Patent Law.
- Claim 1 does not possess inventiveness as provided by Article 22(3) of the Chinese Patent Law.
- Claim \_\_\_\_\_ does not possess practical applicability as provided by Article 22(4) of the Chinese Patent Law.
- Claim \_\_\_\_\_ is not in conformity with the provisions of Article 26(4) of the Chinese Patent Law.
- Claim \_\_\_\_\_ is not in conformity with the provisions of Article 31(1) of the Chinese Patent Law.

Claim 2,4,6,9,14,17,21 is not in conformity with the provisions of Rule 20 of the Implementing Regulations of the Chinese Patent Law.

Claim \_\_\_\_\_ is not in conformity with the provisions of Rule 21 of the Implementing Regulations of the Chinese Patent Law.

Claim \_\_\_\_\_ is not in conformity with the provisions of Rule 23 of the Implementing Regulations of the Chinese Patent Law.

Claim \_\_\_\_\_ is not in conformity with the provisions of Article 9 of the Chinese Patent Law.

Claim \_\_\_\_\_ is not in conformity with the provisions of Rule 12(1) of the Implementing Regulations of the Chinese Patent Law.

The detail analysis for above conclusive opinion is described in the text of this office action.

7. On the basis of the above conclusive opinion, the examiner holds that:

The applicant should make amendments as required in the text of this office action.

The applicant should provide reasons for that the above mentioned patent application can be granted the patent right, and make amendments to the specification which is not in conformity with the provisions as described in text of this office action; otherwise the patent right shall not be granted.

The patent application does not possess any substantive patentable contents, if the applicant fails to provide reasons or the reasons provided are not sufficient, this application will be rejected.

8.  The applicant's attention is drawn to the following matters:

- (1) In accordance with the provisions of Article 37 of the Chinese Patent Law, the applicant shall submit a response within four months from the receipt of this office action. If the applicant fails to meet the time limit without any justified reason, the application shall be deemed to be withdrawn.
- (2) The amendment made by the applicant shall be in conformity with the provisions of Article 33 of the Chinese Patent Law. The amended documents shall be submitted in duplicate and in the format required by the relevant provisions of the Examination Guideline.
- (3) The applicant's response and/or amended documents shall be mailed or submitted to the Receiving Department of the Chinese Patent Office. Documents which are not mailed or submitted to the Receiving Department do not possess legal effect.
- (4) The applicant and/or his (its) agent shall not come to the Chinese Patent Office for interview with the examiner without an appointment.

9. The text of this office action consists of a total of 2 sheets, and is accompanied by the following annexes:

A copy of cited reference documents consisting of 2 set(s) and 30 sheet(s).  
 The Patent Examination Department The Seal of the Examiner: Ke ZHU

## THE TEXTPORTION OF THE FIRST OFFICE ACTION

The present application relates to a fuel cell and method for manufacturing the same. Upon examination, the following comments are provided.

### 1. Claim 1 lacks inventive step under Art 22(3) of the Patent Law.

Claim 1 seeks to protect a fuel cell. D1 (JP2002-8677A) discloses (see para.[0020]-[0070] and Fig.1 of the description) a fuel cell and specifically disclosed the following technical features:

The fuel cell comprises a polymer electrolyte membrane PEM and a pair of diffusion electrodes sandwiching the polymer electrolyte membrane (i.e., anode 8 comprised of a gas diffusion layer 7 and a catalyst layer 6, cathode 5 comprised of a gas diffusion layer 4 and a catalyst layer 2. The gas diffusion layer equals to the porous base member and contacts the catalyst layer). The polymer electrolyte membrane PEM is a perfluorocarbon polymer comprising polysulfone resin (equals to the first resin in claim 1 of the present application).

The catalyst layer 6 comprises a catalyst and an ion exchange resin having a protonic acid group. The resin contained in the catalyst layer equals to the second resin in claim 1 of the present application. The catalyst layer 1 comprises catalyst particles and sulfonic acid type fluoropolymer resin having a protonic acid group. The catalyst layer 1 equals to the intermediate layer in claim 1 of the present application. The resin contained in the catalyst layer 1 equals to the third resin in claim 1 of the present application.

The difference between claim 1 and D1 only lies in that claim 1 defines that the third resin comprising a crosslinked polymer having an aromatic unit.

D2 (CN1227674A) discloses a gas diffusion electrode and specifically discloses the following technical features (see abstract of D2): the gas diffusion electrode comprises a catalyst layer containing sulfonated polystyrene (which having an aromatic unit). As can be seen, The above difference has been disclosed in D2 and plays the same function of improving the adhesive on the interface between the

diffusion electrode and the solid polymer electrolyte membrane to improve properties and reliability of the cell in D2 as that in the present application. Therefore, D2 enlightens that the above difference can be used in D1 to solve the technical problem underlying D1.

Therefore, it is obvious for those skilled in the art to obtain the solution sought to be protected by claim 1 by combining D2 to D1. Thus, claim 1 lacks protruding substantial feature and cannot represent notable progress and shall be rejected under Art 22(3) of the CPL for lack of an inventive step.

2. Claims 2, 4, 6, 9, 14, 17 and 21 are unclear and against Rule 20(1).

(1) The underlined parenthesis and “may” in the expression “(...the aromatic ring may be ...)” in claim 2 render claim 2 unclear. Therefore, claim 2 does not meet the requirements of Rule 20(1) of the Implementing Regulations of the CPL.

Claims 4, 14 and 17 also have the same defects.

(2) The parenthesis renders claim 6 unclear. Therefore, claim 6 does not meet the requirements of Rule 20(1) of the Implementing Regulations of the CPL.

(3) The phrase “the intermediate layer” in the additional feature of claim 21 lacks a basis for citation. Therefore, claim 21 is also against Rule 20(1) of the Implementing Regulations of the CPL. [The examiner also states that the phrase of “methanol fuel” in claim 9 has a similar defect. It is a Chinese linguistic issue can be done at our end].

Based on the above reasons, the present application cannot be allowed yet. If the applicant can provide convincing arguments and/or amend the application documents so as to overcome the stated defects, the present application can be allowed. Otherwise, the present application will be rejected. Please note that any amendment shall not go beyond the initial description and claims.

## Gas diffusion electrode

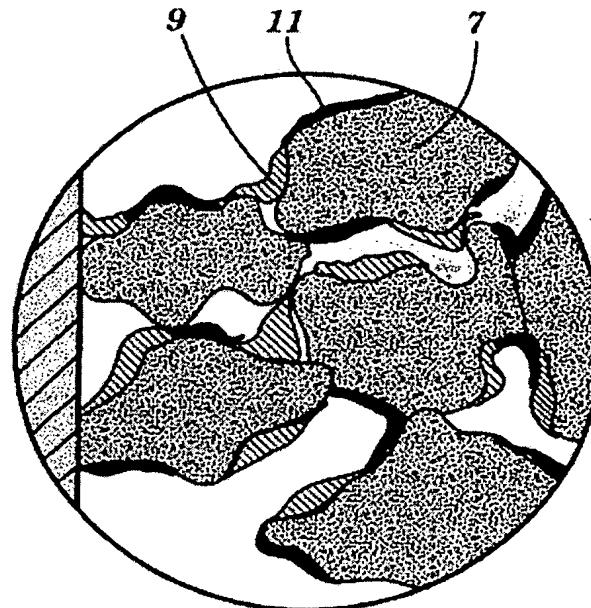
Patent number:	CN1227674	Also published as:
Publication date:	1999-09-01	<input type="checkbox"/> WO9750143 (A)
Inventor:	SERPICO JOSEPH M (US), EHRENBERG SCOTT G (US), WNEK GARY G (US)	<input type="checkbox"/> EP0909466 (A1)
Applicant:	DAIS CORP (US)	<input type="checkbox"/> US5677074 (A1)
Classification:		<input type="checkbox"/> EP0909466 (A0)
International:	<b>H01M4/86, H01M8/10, H01M4/92, H01M4/86, H01M8/10, H01M4/90</b> (IPC1-7): H01M8/10, H01M4/86, H01M4/96	
European:	H01M4/86B, H01M8/10B2	
Application number:	CN19971097119 19970624	
Priority number(s):	US19960673661 19960625	

[Report a data error](#) [Help](#)

Abstract not available for CN1227674

Abstract of correspondent: **US5677074**

A gas diffusion electrode for an electrochemical cell and a fuel cell employing the electrode are disclosed. The electrode includes a porous body in contact with a catalyst layer comprising (i) a catalyst dispersed on the surface of a carbon support; (ii) a water-insoluble sulfonated polystyrene, poly( alpha -methylstyrene) or SEBS block copolymer; and (iii) a nonionic fluorocarbon polymer. The fuel cell includes two of the foregoing electrodes and a membrane of a proton-conducting polymer between the electrodes. It also includes an inlet for a gaseous fuel, an inlet for an oxygen-containing gas, and an outlet for reaction products.



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

H01M 8/10

H01M 4/86 H01M 4/96

## [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97197119.6

[43]公开日 1999年9月1日

[11]公开号 CN 1227674A

[22]申请日 97.6.24 [21]申请号 97197119.6

[30]优先权

[32]96.6.25 [33]US [31]08/673,661

[86]国际申请 PCT/US97/10982 97.6.24

[87]国际公布 WO97/50143 英 97.12.31

[85]进入国家阶段日期 99.2.8

[71]申请人 戴伊斯公司

地址 美国佛罗里达州

[72]发明人 约瑟夫·M·塞尔皮科

斯科特·G·埃伦伯格

加里·E·弗嫩克

蒂莫西·N·坦格雷迪

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

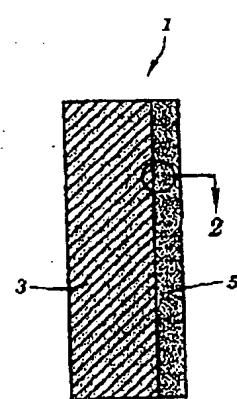
代理人 过晓东

权利要求书4页 说明书11页 附图页数1页

[54]发明名称 气体扩散电极

[57]摘要

本发明公开了一种用于电化学电池的气体扩散电极(1)以及使用该电极的燃料电池。所述电极包括与催化剂层(5)接触的多孔电极体(3)，所述催化剂层包括(i)分散在碳载体表面上的催化剂；(ii)非水溶性磺化聚苯乙烯、磺化聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)或者SEBS嵌段共聚物；以及(iii)非离子性氟碳聚合物。燃料电池包括两个前述电极和一个在电极之间的质子传导聚合物膜。该电池还包括气体燃料入口、含氧气体入口、以及反应产物出口。



ISSN 1008-4274

专利文献出版社出版

## 权 利 要 求 书

- 1、一种多孔气体扩散电极，其包括：
  - (a) 导电性多孔电极体，
  - (b) 与所述电极体电性接触的催化剂层，该催化剂层包括 (i) 分散在碳载体表面上的催化剂；(ii) 非水溶性碘化聚苯乙烯、碘化聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)或者碘化苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物；以及 (iii) 非离子性氟碳聚合物。
- 2、如权利要求 1 所述的电极，其中，所述碘化聚苯乙烯、聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)或者碘化苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物具有 0.04 S/cm 或更大的导电率。
- 3、如权利要求 1 所述的电极，其中，所述碘化聚苯乙烯是分子量为 30000—1000000 的 10—60 mol% 碘化的聚苯乙烯。
- 4、如权利要求 3 所述的电极，其中，所述碘化聚苯乙烯的碘化度为 25—45 mol%。
- 5、如权利要求 1 所述的电极，其中，所述非离子性氟碳聚合物选自于：聚(四氟乙烯)、聚(1, 1-二氟乙烯)、聚(四氟乙烯-六氟丙烯)、聚(六氟氧化丙烯)、和聚(四氟乙烯-六氟氧化丙烯)。

6、如权利要求 1 所述的电极，其中，所述分散在碳载体表面上的催化剂选自于：铂、钯、以及铂和钯与第 VIII 组金属的二元和三元化合物以及合金。

7、如权利要求 6 所述的电极，其中，所述催化剂选自于：Pt、Pd、Pt—Ru、Pt—Co—Cr。

8、如权利要求 1 所述的电极，其中，  
(a) 所述多孔电极体包括多孔碳纤维片材，该片材具有疏水性粘合剂，其孔隙率为 30—70%，而且  
(b) 所述催化剂层包括 (i) 分散在颗粒状碳载体表面上的铂或钯金属催化剂，该催化剂为碳载体重量的 5—30%；(ii) 分子量为 200000—400000、碘化率为 25—40 mol% 的碘化聚苯乙烯；以及 (iii) 占催化剂层总重量 15—30% 的颗粒状聚(四氟乙烯)，其粒径为 50—500  $\mu$  m。

9、一种燃料电池，其包括：

- (a) 气体燃料入口；
- (b) 含氧气体入口；
- (c) 反应产物出口；
- (d) 与所述气体燃料入口相邻的第一气体扩散电极；

(e) 与所述含氧气体入口及所述反应产物出口相邻的第二气体扩散电极；和

(f) 在所述第一和第二电极之间并与它们相接触的质子传导聚合物膜；

所述第一和第二气体扩散电极各包括与催化剂层电性接触的导电性多孔电极体，所述催化剂层包括 (i) 分散在颗粒状碳载体表面上的催化剂；(ii) 碘化聚苯乙烯、聚 (α-甲基苯乙烯) 或者苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物；以及 (iii) 颗粒状非离子性氟碳聚合物。

10、如权利要求 9 所述的燃料电池，其中，所述质子传导聚合物膜包括苯乙烯-烯烃嵌段共聚物，苯乙烯组分的碘化度至少为 25 mol %。

11、如权利要求 10 所述的燃料电池，其中，所述质子传导膜是碘化苯乙烯- (乙烯-丁烯) -苯乙烯嵌段共聚物。

12、如权利要求 9 所述的燃料电池，其中，所述催化剂层包括 (i) 分散在颗粒状碳载体表面上的铂或钯催化剂；(ii) 分子量为 200000—400000、碘化率为 25—40 mol % 的碘化聚苯乙烯；以及 (iii) 占催化剂层总重量 15—30% 的颗粒状聚 (四氟乙烯)，其粒径为 0.05—500 μ m。

## 13、一种制备多孔气体扩散电极的方法，其包括：

- (a) 将 40—80 份已涂敷催化剂的碳颗粒和 5—20 份颗粒状聚（四氟乙烯）在 1200 份水中的悬浮液涂敷在颗粒状碳纸上，该碳纸具有疏水性粘合剂，其孔隙率为 30—70%，以提供涂敷催化剂的碳载体；
- (b) 在 125—大于 250℃ 的高温下，于惰性气体中加热所述已涂敷催化剂的碳载体；
- (c) 在惰性气体中将所述已涂敷催化剂的碳载体冷却至低于 125℃；
- (d) 涂敷 5 重量% 的碘化聚苯乙烯在溶剂中的溶液，所述溶剂的沸点低于 125℃；然后
- (e) 干燥所述已涂敷催化剂的碳载体，直至残留低于 10% 的所述溶剂，而且所述已涂敷催化剂的碳载体包含 0.2—2.0 mg/cm<sup>2</sup> 的所述碘化聚苯乙烯。

## 14、一种制造燃料电池单元的方法，其包括：

- (a) 如权利要求 13 所述制备两个气体扩散电极；
- (b) 提供包括苯乙烯—（乙烯—丁烯）—苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS) 的质子传导聚合物膜，其中苯乙烯组分的碘化度至少为 25 mol %；然后
- (c) 将所述两个电极层压在所述膜的相反表面上，其方法是在足以在膜的两个表面上产生机械稳定连接的温度和压力下加热一段时间。

## 说 明 书

## 气体扩散电极

发明领域

本发明涉及用于电化学电池的气体扩散电极。该电极包括与具有特殊组成的催化剂层相接触的多孔电极体。

发明背景

气体扩散电极用于电化学电池中，以产生高电流密度。电极的多孔性有利于更有效地利用气体反应剂，并更有效地排出能够产生电能的电化学反应中的产物。

燃料电池使用酸性聚合物电解质膜，并在阳极消耗燃料（如氢或甲烷），在阴极消耗氧化剂（氧气或空气），当在该燃料电池上施加负载时，其在外电路中产生净电流。对于燃料电池，在多孔气体扩散电极中发生的电化学过程可描述如下。在阳极，将氢气送入电极的扩散基底，并进入催化剂层，双原子氢在此解离，形成质子和电子。电子在外电路中流动。质子在阳极中迁移，跨过催化剂层与邻近聚合物电解质之间的界面，然后在膜两边穿梭，参与阴极处的反应。所述膜将电池分为两半，并只允许质子透过。在阴极处，将空气（或任何氧源）送入电极的扩散基底，并由此进入催化剂层，双原子氧在此接受由外电路来的电子而被还原，并随后与质子反应形成水，水可为液态或气

态的，这取决于电池的操作条件。

常规燃料电池电极通常在高温（90°C）下使用，这是因为产生有用能量的电化学反应的速率随着温度而增加。但是，在此等系统中，维持高温所需的额外热量必须由加热器供给，而该加热器需要从燃料电池中吸走寄生能量。这明显地降低了净能量输出（最多可降低20%）。更理想的电极即使在25—50°C下运行时也能够提供高的电流密度，电化学反应单独产生的剩余热即可维持该温度范围。

可实际使用并可被接受的燃料电池应可以在环境空气中有效地运行。需要提供加压空气（更糟糕的是需要提供纯氧）以实现高效率是许多已知电极和燃料电池的主要缺陷。为利用环境空气，阴极必须能够用含约20%氧气的气流运行，气流中其余的最好是惰性稀释气体（主要是氮气）。高孔性电极的使用能够使电极耐受相对较大体积的氮气。本领域中克服由于使用仅含20%反应剂的气流造成效率低下的一种方法是增加压力。更高的压力可增加电极表面处的反应剂有效浓度，这又会增加电化学反应的速率。较高压力也有利于反应剂向催化剂表面的扩散。该方法的缺陷是压缩机增加了燃料电池的重量和体积，而且降低了其质量能量密度和体积能量密度。

为使电解质有效地运行，其在发生电化学反应的同时必须被水合。当电池在高温和/或压力下运行时，很难维持水合反应；水会被从电解质中蒸发掉。其结果是，本领域的许多电池需要外界的加湿作用，以在合理的能量水平下提供稳定和有效的运行。

所有这些系统——加热器、水合器、和压缩机——都增加了燃料

电池的重量和体积，减少了其能量密度，并增加了其复杂性。因此，有效的且可实际使用的燃料电池的重要特征是：(1) 它可以使用环境空气作为氧源；(2) 它在环境温度和压力下是有效的，即、它不需要外界的加热和增压作用；和 (3) 它无需外界加湿气体也能够运行。本发明的多孔气体电极使得电池的构造符合所有这些要求。

### 发明简述

在一方面中，本发明涉及一种多孔气体扩散电极，其包括：(a) 导电性多孔电极体，(b) 与该电极体电性接触的催化剂层，所述催化剂层包括 (i) 分散在碳载体表面上的催化剂；(ii) 非水溶性磺化聚苯乙烯、磺化聚 (α-甲基苯乙烯) 或者磺化苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯 (SEBS) 嵌段共聚物；以及 (iii) 非离子性氟碳聚合物。优选的磺化聚苯乙烯、聚 (α-甲基苯乙烯) 和 SEBS 具有 0.04 S/cm 或更大的导电率，30000—1000000 的分子量，以及磺化率为 10—60 mol%。在此所用术语“非水溶性”是指聚合物电解质的水溶解度在 23°C 时低于 15 重量%。在更优选的实施方案中，磺化聚苯乙烯是分子量为 200000—400000 的 25—45 mol% 磺化聚苯乙烯。非离子性氟碳聚合物可从以下组中选择：聚 (四氟乙烯)、聚 (1, 1-二氟乙烯)、聚 (四氟乙烯-六氟丙烯)、聚 (六氟氧化丙烯)、和聚 (四氟乙烯-六氟氧化丙烯)。优选粒径为 0.05—500 μ m。催化剂从以下组中选择：铂、钯、以及铂和钯与第 VIII 组金属的二元和三元混合物以及合金。优选的催化剂是 Pt、Pd、Pt—Ru、和 Pt—Co—Cr。

多孔气体扩散电极的一个优选实施方案包括: (a) 多孔碳纤维片材, 该片材具有疏水性粘合剂, 其孔隙率为 30—70%, (b) 与该片材电性接触的催化剂层, 所述催化剂层包括 (i) 分散在颗粒状碳载体表面上的铂或钯金属催化剂, 该催化剂占碳载体重量的 5—30%; (ii) 分子量为 200000—400000、碘化率为 25—40 mol% 的碘化聚苯乙烯; 以及 (iii) 占催化剂层总重量 15—30% 的颗粒状聚 (四氟乙烯), 其粒径为 50—500  $\mu$  m。

在另一方面中, 本发明涉及一种燃料电池, 其包括: (a) 气体燃料入口; (b) 含氧气体入口; (c) 反应产物出口; (d) 与气体燃料入口相邻的第一气体扩散电极; (d) 与含氧气体入口及反应产物出口相邻的第二气体扩散电极; 和 (e) 在所述电极之间并与它们相接触的质子传导聚合物膜。第一和第二气体扩散电极分别如上所述。在一个优选实施方案中, 质子传导聚合物膜是碘化苯乙烯—烯烃嵌段共聚物, 优选是碘化苯乙烯—(乙烯—丁烯)—苯乙烯三嵌段共聚物 (SEBS), 而且苯乙烯成分的碘化程度为至少 25 mol%。催化剂层优选包括 (i) 分散在颗粒状碳载体表面上的铂或钯金属催化剂; (ii) 分子量为 200000—400000、碘化率为 25—40 mol% 的碘化聚苯乙烯; 以及 (iii) 占催化剂层总重量 15—30% 的颗粒状聚 (四氟乙烯), 其粒径为 0.05—500  $\mu$  m。

在另一方面中, 本发明涉及制造多孔气体扩散电极的方法, 其包括:

(a) 将 40—80 份已涂敷催化剂的碳颗粒和 5—20 份颗粒状聚 (四

氟乙烯)在1200份水中的悬浮液涂敷在颗粒状碳纸(carbon paper)上,该碳纸具有疏水性粘合剂,其孔隙率为30—70%,以提供涂敷催化剂的碳载体;

(b)在125—大于250°C的高温下,于惰性气体中加热已涂敷催化剂的碳载体;

(c)在惰性气体中将已涂敷催化剂的载体冷却至低于125°C;

(d)涂敷5重量%的磺化聚苯乙烯在溶剂中的溶液,所述溶剂的沸点低于125°C;然后

(e)干燥已涂敷催化剂的碳载体,直至残留低于10%的溶剂,而且已涂敷催化剂的碳载体包含0.2—2.0 mg/cm<sup>2</sup>的磺化聚苯乙烯。

可通过以下方法来使用气体扩散电极制造燃料电池,即、(a)制备两个如上所述的多孔气体扩散电极;(b)提供质子传导聚合物膜,该膜包括苯乙烯—(乙烯—丁烯)—苯乙烯嵌段共聚物(SEBS),苯乙烯组分的磺化程度至少为25 mol%;然后(c)将两个电极层压在所述膜的相反表面上,其方法是在足以在膜的两个表面上产生机械稳定连接的温度和压力下加热一段时间。

### 附图简述

图1是根据本发明的电极的示意性截面图。

图2是图1中描绘的区域2的放大图。

## 发明详细描述

本发明的多孔气体扩散电极包括气体扩散基底，在该基底上涂敷有催化剂层。所述催化剂层由以下混合物组成：(1) 在碳黑颗粒上的亚微米贵金属颗粒和(2) 非离子性氟碳聚合物，而且该混合物用(3) 具有烃骨架的离子性聚合物浸渍。为方便起见，所述具有烃骨架的离子性聚合物以下称为“离子性烃聚合物”；当指称其功能时，相同的聚合物也称为“亲水性电解质聚合物”。

疏水性的非离子性氟碳聚合物用作催化剂层的粘合剂，还起到防水剂的作用，以使催化剂表面不被电化学反应中产生的水遮盖住。如上所述，因为需要水来使电解质发挥作用，所以在排除反应水和保持电解质用水之间有一个平衡。疏水性氟碳聚合物和亲水性电解质聚合物之间的比例决定了水保留的“调定点”。本发明之电极组合物的主要优点是，它能够分别调节水保留和电解质导电率。

气体扩散基底可以是多孔碳纤维片材(如 Toray 纸)；但是，也可使用由碳布、碳颗粒材料、碳片材和耐腐蚀金属、合金、及覆盖层组成的基底。基底的孔隙率应大于 20%、但不大于 90%，优选为 30—80%，最优选为 30—70%。基底必须具有高导电性，以不会使电池产生明显的电压降。

优选的催化剂层包括载于碳黑颗粒上的贵金属颗粒(如铂、钯)。贵金属的化学沉积参见第 4,044,193 号美国专利。有报道称贵金属与其它贵金属或者贵金属与过渡金属(铜、铬、钌、钴等)的混合物以及合金可增加效率和性能(参见第 3,892,592 和 4,447,505 号美国专利)。铂

和钉 1: 1 的合金 (Pt—Ru) 非常适合于用作阳极, 这是因为它耐受毒化作用。例如重量比为 50: 30: 20 的铂、钴和铬三元合金 (Pt—Co—Cr) 可在许多应用中替代纯的铂和钯催化剂。虽然金属氧化物和金属一卟啉 (如钴) 在成本上并非是诱人的, 但它们可在将来用于实际应用中。碳黑颗粒必须是高导电性的, 以使它们汇集由电化学反应形成的电流。优选以墨水的形式喷涂经催化的碳颗粒, 但也可通过本领域任何已知的技术将其刷涂、接触印涂、丝网印刷、辊涂、或者涂敷上。

催化剂层必须包括紧密与经催化之碳颗粒混合的非离子性氟碳聚合物 (如 PTFE)。氟聚合物的作用是作为电极的粘合剂, 并排除电极上的水, 以防止溢流。电极中氟聚合物的含量应大于 5%、但不超过 40%, 优选为 10—35%, 最优选为 15—30%。可能的氟聚合物包括聚 (四氟乙烯)、聚 (1, 1—二氟乙烯)、聚 (四氟乙烯—六氟丙烯)、聚 (六氟氧化丙烯)、和聚 (四氟乙烯—六氟氧化丙烯)。

经催化的碳/氟聚合物的混合物中渗入离子性烃聚合物电解质。离子性烃聚合物理想地是低当量的、刚性的、低一中等水溶涨性的、且是非水溶性的, 但可溶解在挥发性溶剂中。使用低当量聚合物电解质有利于保留更高量的水。低当量是指聚合物重量与酸 (大多数情况下为磺酸) 当量的比低; 即、聚合物相对较多地被酸基取代。在稳定状态下, 使聚合物电解质保持水合所需要的水是由电化学反应本身产生的水来提供。

部分磺化的聚苯乙烯是优选的离子性烃聚合物; 其可根据第 3,870,841 号美国专利中的方法来制备。其它可用于本发明中的离子性

烃聚合物是部分磺化的聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)。另外可用于本发明中的离子性烃聚合物是部分磺化的苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)嵌段共聚物，该共聚物可根据第5,468,574号美国专利中描述的方法来制备。磺化的SEBS必须用溶剂/非溶剂技术浇铸，以形成转化胶束，并产生凝胶，虽然该物质具有良好的能量输出性能，但在电池中其似乎没有磺化苯乙烯聚合物电解质那样长的工作寿命。离子性烃聚合物的离子导电率应较高(0.04 S/cm或更大)，以使质子在电极中移动并跨过界面至电解质中。在此方面，聚苯乙烯的磺化程度应大于10 mol %、但小于60 mol%，优选为25 mol%—50 mol%，最优选为25 mol%—45 mol%。更高磺化度的聚苯乙烯(>70%)非常容易溶解于水中，因而是不合适的。过多磺化的聚苯乙烯还保留了过多量的水，阻塞了电极的孔，由此妨碍气体的通过。离子性烃聚合物可用常规的方法浸渍在该结构中，如浸渍、喷涂、刷涂、辊涂和印涂。

多孔气体扩散电极应容易地与质子传导聚合物电解质膜结合，并应提供良好的电性接触。我们发现，当以中等温度和压力层压时，上述的烃聚合物电解质渗入进电极中，而且与如第5,468,574号美国专利中描述的烃聚合物电解质膜很好地结合，该专利的内容在此并入作为参考。本发明的多孔气体扩散电极可在较低温度和压力下层压在烃离子聚合物膜上，以形成良好的界面结合和低的界面阻抗。

可在离子烃聚合物中掺入聚合物抗氧化剂，以延长电极的使用寿命。优选的聚合物抗氧化剂是低分子量的聚(酚醛)树脂，该树脂可与离子性烃聚合物混溶。使用聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)基离子性烃聚合

物将也使氧化稳定性增加。

在本发明中，用于电化学反应的催化剂面积随着电极中其它组分覆盖的部分表面积的减少而增加，所述组分如聚合物电解质和氟聚合物粘合剂。这有效地增加了低温度和压力下的反应速率。

通常情况下，根据本发明的多孔气体扩散电极是如下制造的：在 100—140°C 下将 40—80 份已涂敷催化剂的碳颗粒和 5—20 份颗粒状聚（四氟乙烯）在 1200 份水中的悬浮液涂敷在颗粒状碳纸上，该碳纸具有疏水性粘合剂，其孔隙率为 30—70%。在 125—380°C 的高温下，于惰性气体中加热所得的已涂敷催化剂的碳和 PTFE 载体，然后在惰性气体中冷却至低于 125°C。于 20—50°C 下在已冷却的载体上涂敷 5 重量% 的磺化聚苯乙烯在溶剂中的溶液，所述溶剂的沸点低于 125°C，然后干燥所述载体，直至残留低于 10% 的溶剂。所得电极包含 0.2—2.0 mg/cm<sup>2</sup> 的磺化聚苯乙烯。

图 1 示出根据本发明的气体扩散电极的理想化的示意性截面图。电极 1 包括多孔基底层 3、和催化剂层 5。催化剂层 5 包括已涂敷催化剂的碳颗粒 7，该碳颗粒与细小分布的非离子性氟碳聚合物 9 结合在一起，并分散在离子性烃聚合物 11 中。

燃料电池单元可如下制造：制备两个如上所述的多孔气体扩散电极，然后在 50—70°C、25—75 巴下加热一段时间将电极层压在膜上，该时间足以在膜的两面提供机械稳定的连接。所述膜是苯乙烯—（乙烯—丁烯）—苯乙烯嵌段共聚物（SEBS），其中苯乙烯组分的磺化程度至少为 25 mol%。

实施例

在以下的实施例中，电极用部分磺化的聚苯乙烯溶液浸渍，所述聚苯乙烯的制备参见第 3,870,841 号美国专利，该专利的内容在此并入作为参考。烃离聚物膜是根据第 5,468,574 号美国专利及其继续申请 08/542,474 中描述的方法制备的。

实施例 1

如下制备经催化的气体扩散电极：首先在带有 teflon 混合棒的玻璃罐中将 1.2 g 非离子表面活性剂 (Triton X-100) 溶解在 60 g 蒸馏水中 (2% w/w 溶液)，由此制备碳墨水。缓慢搅拌，以使起泡和迸溅最小。在该溶液中添加 6 g 载有铂的碳 (Vulcan XC-72R, 2% Pt, E-tek)。中等速度搅拌该混合物，形成粘性颗粒分散液。加入约 60 g 蒸馏水以降低粘度，然后加入约 1.1 g PTFE 水分散液 (Teflon 30B, Dupont)。缓慢搅拌两种颗粒悬浮液，直至均匀。悬浮液包含约 15 重量% 的 PTFE。称重  $225 \text{ cm}^2$  的疏水化 (35% PTFE) Toray 纸片 (E-tek Corp., Waltham, MA)，然后在小金属板上加热至约  $120^\circ\text{C}$ 。在约  $45-50^\circ\text{C}$  下使金属板垂直取向，然后在热基底上喷涂碳墨。使其冷却。将已涂敷的纸片放入炉中，该炉已预热至  $125^\circ\text{C}$ ，并用干燥氮气过夜清洗，以使氧气含量最小。将所述炉加热至  $250^\circ\text{C}$  5-10 分钟，然后在干燥氮气下冷却至  $125^\circ\text{C}$ 。所得的碳电极中间物包含  $0.5 \text{ mg/cm}^2$  的铂，而且不能被水湿润。

将聚合物混合在约 60/40 甲苯/n-丙醇溶液中，由此制备 5 重量%

的 45% 碘化聚苯乙烯溶液。将该溶液放在被覆盖的 petri 盘中，其深度足以覆盖住盘的底部，然后在加热盘中将溶液加热至 28—30°C。将  $5\text{ cm}^2$  大小的已干燥的经催化的碳电极片催化剂侧朝下地放在溶液的表面上。约 10 分钟后，在纸上将电极吸墨。在 IR 灯下干燥电极约 10 分钟，然后称重。浸渍的离子性烃聚合物的量为  $0.6\text{ mg/cm}^2$ 。重复上述方法制备另一个电极。

于 1 公吨、58—60°C 下将如上制备的两个电极层压在  $50\text{ }\mu\text{m}$  厚的烃离聚物膜 (DAIS 585<sup>TM</sup>, 2 mil, DAIS Corp., Palm Harbor, FL) 1 分钟。

于负载下运行 6 小时后，使用大气压下的空气，不进行加湿处理，并且电池在 40°C 下运行，单个电池在 0.5 V 时的电流密度为  $400\text{ mA/cm}^2$  ( $200\text{ mW/cm}^2$ )。上述条件下电池的 iR 降上升至  $0.1\text{ ohm-cm}^2$  的电阻率。在 27°C 时，电池在负载下运行，测得 0.5 V 时的电流密度为  $300\text{ mA/cm}^2$  ( $150\text{ mW/cm}^2$ )。

### 实施例 2

根据上述方法制备第二个电池。第二个电池的铂量为  $0.6\text{ mg/cm}^2$ ，31% 碘化苯乙烯聚合物的量为  $0.5\text{ mg/cm}^2$ ，并具有 4 mil ( $100\text{ }\mu\text{m}$ ) 的烃离聚物膜。在 40°C 时，该电池于 0.5 V 下的电流密度为  $300\text{ mA/cm}^2$  ( $150\text{ mW/cm}^2$ )，而且 iR 降上升至  $0.25\text{ ohm-cm}^2$  的电阻率。

说 明 书 附 图

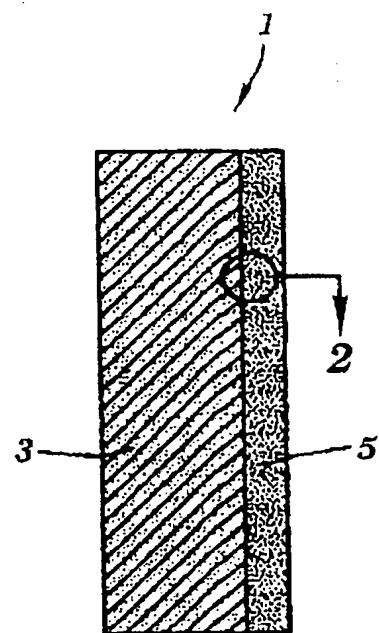


图 1

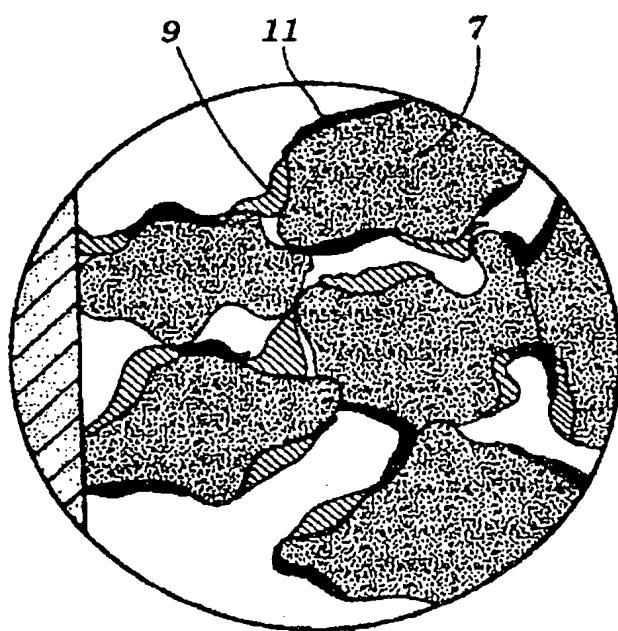


图 2